

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/045456 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 7/06**,
B01F 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011071

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2005 (14.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004051280.9 21. Oktober 2004 (21.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS IP MANAGEMENT GMBH [DE/DE];
Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Heinz
[DE/DE]; Sperberstr. 5, 40789 Monheim (DE). HART-
MANN, Jens [DE/MT]; Park Lodge Nr.2, Bidnija Road,
Bidnija, MST13 (MT). TAPAVICZA, Stephan, Von
[DE/DE]; Thomas-Mann-Str. 12, 40699 Erkrath (DE).
MÄKER, Diana [DE/DE]; Brandenburgerallee 8A, 40789
Monheim (DE).

(74) Anwalt: COGNIS IP MANAGEMENT GMBH; Post-
fach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF ETHOXYLATED AMIDOAMINES AS EMULSIFIERS IN DRILLING FLUIDS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ETHOXYLIERTEN AMIDOAMINEN ALS EMULGATOREN IN BOHRSPÜLUNGEN

(57) Abstract: The use of ethoxylated derivatives of amidoamines of general formula (I), where R¹, R², R³ and R⁴ independently = H, branched or unbranched C₅-C₂₃ alkyl or alkenyl group, or a CO-CH=CH-COOH group, n = 1 to 6 and m = 1 to 8, as emulsifier in drilling fluids is disclosed, which contain at least one continuous oil phase, an aqueous phase and conventional additives.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird die Verwendung von ethoxylierten Derivaten von Amidoaminen der allgemeinen Formel (I), in der R¹, R², R³, R⁴ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen oder einen Rest COCH=CH-COOH steht, und n eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und m für eine Zahl von 1 bis 8 steht, als Emulgator in Bohrspülungen, die mindestens eine kontinuierliche Ölphase, eine wässrige Phase sowie übliche Additive enthält.

WO 2006/045456 A1

Verwendung von ethoxylierten Amidoaminen als Emulgatoren in Bohrspülungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft Emulgatoren für Bohrlochbehandlungsmittel, sowie Bohrspülssysteme, die derartige Emulgatoren enthalten.

Flüssige Spülssysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringung des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickt fließfähige Systeme auf Wasser- oder auf Ölbasis. Die zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmend Bedeutung und werden insbesondere im Bereich der Off-Shore-Bohrung eingesetzt. Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem 3-Phasen-System bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d.h. die wässrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorensysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsregler sowie ggf. eine Alkalireserve.

Wesentliches Kriterium für die Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit derartiger Invert-Bohrspülssysteme sind die rheologischen Kenndaten. In für die Praxis geeigneten Bohrspülssystemen müssen bestimmte Viskositätswerte eingehalten werden, insbesondere muss eine ungesteuerte Verdickung und damit Viskositätserhöhung der Bohrspülung unbedingt verhindert werden, da ansonsten das Bohrgestänge während des Bohrprozesses feststecken kann (sogenanntes "Stuck-Pipe") und ein derartiger Betriebszustand nur durch zeit- und kostenaufwendige Maßnahmen behoben werden kann. In der Praxis werden daher den Bohrspülssystemen vor und während der Bohrung geeignete Verdünner zugesetzt. Im Stand der Technik sind hier vorzugsweise anionische Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate, der Fettalkoholethersulfate und der Alkylbenzolsulfonate bekannt. Des Weiteren muss beachtet werden, dass die Bohrspülung, die ins Erdreich gepumpt wird, sich aufwärmt, abhängig von der Tiefe z.B. auf Werte von 150 bis 250 °F (66 bzw. 121 °C), bei sehr tiefen Bohrungen bis 350 °F (178 °C), wobei es aber nicht immer gewünscht ist, dass die Rheologie im hohen Temperaturbereich ebenfalls beeinflusst wird. Vielmehr ist häufig nur eine selektive Beeinflussung der Rheologie im kritischen niedrigen Temperaturbereich gewünscht. Außerdem sollten alle Additive und Hilfsmittel, die in Bohrspülssystemen off-shore und on-shore zum Einsatz kommen

hohen Anforderungen in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit sowie die Toxizität erfüllen. Auch stellen die Umgebungsbedingungen bei Erdreicherbohrungen, wie hohe Temperatur, hoher Druck, durch Einbruch saurer Gase erfolgende pH-Wert-Änderungen etc. hohe Anforderungen an die Auswahl möglicher Komponenten und Additive. Sofern, wie heute häufig eingesetzt, wässrige Bohrspülsysteme in Emulsionsform Verwendung finden, ist die Mitverwendung von Emulgatoren zwingend.

Die Auswahl von Emulgatoren für Bohrlochbehandlungssysteme und insbesondere von Bohrspülungen ist primär darauf gerichtet, solche Substanzen zu finden, die auch unter den extremen Bedingungen des praktischen Einsatzes zu einer maximalen Stabilität der Emulsion führen, d.h. es soll ein Viskositätsanstieg der Bohrspülmittel, insbesondere das Brechen der Emulsion unbedingt verhindert werden. Dies gilt insbesondere bei Emulsionen des Typs Wasser-in-Öl. Dem Fachmann sind eine Vielzahl geeigneter Verbindungen dazu bekannt, wobei insbesondere sogenannte Amidoamine eine wichtige Rolle spielen. Amidoamine auf Basis von Dimerfettsäuren sind Gegenstand der EP 0 229 912 A1, die auch deren Verwendung in Bohrspülungen offenbart.

Allerdings besteht ein ständiger Bedarf nach weiteren geeigneten Emulgatoren für dieses technische Sachgebiet, wobei insbesondere Umweltaspekte, hier die ökologische Verträglichkeit und die biologische Abbaubarkeit der Stoffe im Vordergrund steht.

Es wurde gefunden, dass bestimmte Derivate der Amidoamine diese Aufgaben erfüllen. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung von ethoxylierten Derivaten von Amidoaminen der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen oder einem Rest $CO-CH=CH-COOH$ steht, und n eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und m für eine Zahl von 1 bis 8 steht, als Emulgator in Bohrspülungen, die mindestens eine kontinuierliche Ölphase, eine wässrige Phase sowie übliche Additive enthält.

Die ethoxylierten Amidoamine sind, wie die Verbindungen der Formel (I) selbst, bereits bekannt. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen ethoxylierten Verbindungen kann man Ami-

vorzugt ist. Bevorzugt sind weiterhin ethoxylierte Derivate von solchen Amidoaminen der Formel (I) in denen R^1 und R^4 einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen bedeutet, und R^3 für einen Rest CO-CH=CH-COOH und/oder für ein Wasserstoffatom steht.

Vorzugsweise werden die ethoxylierten Amidoamine im Sinne der Erfindung als Emulgatoren in Bohrspülungssystemen eingesetzt, die, bezogen auf die gesamte Flüssigphase, 10 bis 30 Gew.-% Wasser und somit 90 bis 70 Gew.-% der Ölphase enthalten. Die ethoxylierten Amidoamine werden dazu vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der gesamten Bohrspülung, eingesetzt.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen ethoxylierten Amidoamine führt zu einem verbesserten Filtratwert der jeweiligen Spülung im Vergleich zu Standard-Emulgatoren auf Basis Amidoamin. Weiterhin weisen die mit den ethoxylierten Emulgatoren formulierten Spülungen gute Rheologiewerte auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschtenfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ), gewünschtenfalls enthaltend gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, Fluidloss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, wobei sie in ihrer Ölphase Verbindungen ausgewählt aus den Klassen

a) Carbonsäureestern der Formel (II)



wobei R^1 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann,

b) linearen oder verzweigte Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen,

- c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können,
- d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)



wobei R''' für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht,

- e) Kohlensäurediestern,
- f) Paraffine,
- g) Acetale

Diese Mittel enthalten, in der geschlossenen Ölphase die Öle der oben aufgeführten Gruppen allein oder in Abmischung untereinander. Besonders bevorzugt als Ölphase sind die Carbonsäureester der Formel (II) und hier insbesondere solche, die in der europäischen Offenlegungsschrift EP 0 374 672 bzw. EP 0 386 636 beschrieben werden. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre, die ethoxylierten Verbindungen auf Basis von Amidoaminen der Formel (I) in solchen Invert-Bohrspülemulsionen einzusetzen, deren Ölphase Ester der Formel (II) enthält, wobei der Rest R' in Formel (II) für einen Alkylrest mit 5 bis 21 C-Atomen steht, vorzugsweise für Alkylreste mit 5 bis 17 und insbesondere Alkylreste mit 11 bis 17 C-Atomen. Besonders geeignete Alkohole in derartigen Estern basieren auf verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, z.B. auf Methanol, Isopropanol, Isobutanol, oder 2-Ethylhexanol.

Weiterhin bevorzugt sind Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugte Ester sind gesättigte C12-C14-Fettsäureester bzw. ungesättigte C16-C18-Fettsäuren, jeweils mit Isopropyl-, Isobutyl- oder 2-Ethylhexanol als Alkoholkomponente. Weiterhin geeignet ist das 2-Ethylhyloctanoat. Weitere geeignete Ester sind Essigsäureester, hier besonders Acetate von C8-C18-Fettalkoholen. Derartige Ölphasen, üblicherweise als Carrierfluids bezeichnet, sind beispielsweise aus älteren Schutzrechten der Anmelderin Cognis bekannt, wobei hier insbesondere auf die europäischen Patentanmeldungen 0 374 671, 0 374,672, 0 382 070, 0 386 638 verwiesen wird. Auch Ölphasen auf Basis linearer Olefine sind dem Fachmann bekannt, hier sei die europäische Offenlegungsschrift 0 765 368 erwähnt. Auch verzweigte Ester vom Typ

(a), wie sie beispielsweise in der WO 99/33932 (Chevron) oder in der EP 0 642 561 (Exxon) offenbart werden, sind geeignete Carrierfluids im erfindungsgemäßen Verfahren. die dort offenbarten Ester sind Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

Weiterhin bevorzugt sind Abmischungen derartiger bevorzugter Ester untereinander. Es ist auch bevorzugt, dass die Ölphase alpha-Olefine oder interne Olefine (IO) oder poly-alpha-Olefine (PAO) im Sinne der Komponente (b) enthalten. Die in der erfindungsgemäßen Ölphase vorliegenden IO beziehungsweise IO-Gemische enthalten dann entsprechende Verbindungen mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise mit 14 bis 24 C-Atomen und insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül. Sofern alpha-Olefine als Ölphase enthalten sind, werden vorzugsweise alpha-Olefine auf Basis von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt, wobei insbesondere gesättigte alpha-Olefine bevorzugt sind. Derartige bevorzugte Mischungen sind Gegenstand der EP 0 765 368 A1 der Anmelderin.

Weiterhin können geeignete Bestandteile der Ölphase wasserunlösliche symmetrische oder unsymmetrische Ether (c) aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können. Derartige Bohrspülsysteme sind Gegenstand der europäischen Anmeldung 0 472 557. Auch wasserlösliche Alkohole der Gruppe (d) können bevorzugte Bestandteile der Ölphase im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sein. Weiterhin sind Kohlensäurediester (e) gemäß der europäischen Anmeldung Nr. 0 532 570 geeignete Bestandteile der Ölphase. Diese Verbindungen können sowohl die gesamte Ölphase ausmachen als auch Teile davon. Auch Paraffine (f) und/oder Acetale (g) können als Bestandteile der Ölphase eingesetzt werden. Es sind beliebige Mischungen der Verbindung a) bis g) untereinander möglich. Die Ölphase der erfindungsgemäßen Emulsionen setzt sich vorzugsweise zu mind. 50 Gew.-% aus derartigen bevorzugten Verbindungen (a) bis (g) zusammen, insbesondere sind solche Systeme bevorzugt, bei denen die Ölphase zu 60 bis 80 % und insbesondere zu 100 Gew.-% aus Verbindungen (a) bis (g) oder Mischungen daraus bestehen. Die Ölphasen selbst weisen dann vorzugsweise Flammpunkte oberhalb 85 °C und vorzugsweise oberhalb 100°C auf. Sie sind insbesondere als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet und enthalten dabei vorzugsweise die disperse wässrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 30 Gew.-%. Die geschlossenen Ölphasen derartiger erfindungsgemäßen Spülungen weisen im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität vorzugsweise unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas auf. Der pH-Wert der Spülungen ist vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 eingestellt, wobei der Einsatz von Kalk als Alkalireserve besonders bevorzugt sein kann. Wasser ist ebenfalls ein Bestandteil der beschriebenen Bohrspülsysteme. Das Wasser wird vorzugsweise in

Mengen von minimal etwa 0,5 Gew.-% in den Invert-Emulsionen vorhanden sein. Es ist aber bevorzugt, dass mindestens 5 bis 10 Gew.-% Wasser enthalten sind. Wasser in Bohrspülssystemen der hier beschriebenen Art enthält zum Ausgleich des osmotischen Gefälles zwischen der Bohrspülung und dem Formationswasser immer Anteile von Elektrolyten, wobei Calcium- und oder Natrium-Salze die bevorzugten Elektrolyte darstellen. Insbesondere CaCl_2 wird häufig verwendet. Aber auch andere Salze aus der Gruppe der Alkali- und/oder Erdalkali-Gruppe sind geeignet, beispielsweise Kaliumacetate und/oder Formiate.

Weitere bevorzugte Mischungsverhältnisse liegen bei 80 Gew.-% Ölphase und 20 Gew.-% Wasserphase. Die Bohrspülungen im Sinne der vorliegende technischen Lehre können noch weitere, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hier kommen insbesondere weitere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsbildner und Alkalireserven, insbesondere „Lime“ ($= \text{Ca}(\text{OH})_2$) aber auch Biozide oder sogenannte „wetting agents“, welche die Benetzbarkeit von Oberflächen verbessern, in Betracht.

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hoch-konzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Ölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere hydrophobierter Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 5 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 lb/bbl oder besonders bevorzugt im Bereich von etwa 5 bis 8 Gew.-% - bezogen auf die Ölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter feinteiliger Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 und vorzugsweise von 2 bis 5 lb/bbl oder im Bereich von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Ölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt (BaSO_4), dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepasst wird. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen. Ein anderes geeignetes Beschwerungsmittel ist Calciumcarbonat.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Emulgatoren auf Basis ethoxylierte Amidoamine hat auch unter ökologischen Aspekten Vorteile. Diese Emulgatoren zeigen überraschenderweise sowohl eine geringe Toxizität gegenüber marinen Mikroorganismen als auch gleichzeitig eine gute biologische Abbaubarkeit. Gewünscht wird für derartige Produkte eine Wert von ca. 20 %, bei Tests nach OECD 306, wohingegen die erfindungsgemäßen Produkte Werte von 40 % und besser zeigen. Dabei zeigt sich dass die bevorzugten Emulgatoren mit Ethoxylierungsgraden von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 7 und insbesondere von 1 bis 5 hier die besten Ergebnisse in beiden Kategorien aufweisen.

Beispiele

Herstellung des Amidoamines: 1 Mol eines Tallölfettsäureamidoamins auf Basis von Triethylentriamin wurde in Gegenwart von NaOCH_3 als Katalysator mit 5 mol Ethylenoxid im Autoklaven auf 140 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wies die folgenden Kennzahlen auf: Säurezahl (nach DIN EN Iso 3682 QC 1313.1): < 10; die Aminzahl (bestimmt nach Houben-Weyl QC 1321.0) : < 10.

Anwendungstechnische Untersuchungen

Beispiel 1:

Um die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Amidoamine zu prüfen wurden verschiedene Invertbohrspülungen des Typs Wasser-in-Öl (W/O) formuliert und in Gegenwart von üblichen Amidoamid-Emulgatoren sowie den erfindungsgemäßen ethoxylierten Verbindungen. es wurden dazu Invert-Emulsionen der folgenden allgemeinen Zusammensetzung geprüft:

Ölphase ¹⁾	136 ml
Wasser	77 ml
Viskositätsbildner ²⁾	2 g
Emulgator	x g
Ca(OH)_2	2 g
Fluid loss Additive	7 g
Bariumsulfat	327 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	27 g

Öl/Wasser-Verhältnis 70/30 (v/v)

Dichte: 14 lb/gal (1,7 g/l)

1) C_{16} - C_{18} -alpha-Olefin, isomerisiert, Fa. Chevron; Dichte bei 20 °C: 0,785 g/cm³, Brookfield(RVT)-Viskosität bei 20 °C 5,5 mPas

2) modifizierter organophiler Bentonit, Geltone II, Fa. Baroid

Diese Spülungen wurden sowohl mit einem Standardemulgator auf Basis Amidoamid (EZ-MUL Fa. Baroid) als auch mit den ethoxylierten Produkten im Sinne der vorliegenden Erfindung geprüft.

Die rheologischen Kenndaten plastische Viskosität (PV), Fließgrenze (Yield point YP) sowie die Gelstärke (Gels 10''/10') nach 10 Sekunden und 10 Minuten der Spülungen mit einem Fann-SR12 Rheometer (Fa. Fann) bestimmt.

Weiterhin wurde die elektrische Stabilität gemessen. Anschließend wurde die Bohrspülung einer Testung in einem Roller Oven (Fa. Baroid) bei Temperaturen von 121 °C (250 °F) für 16 h unterzogen. (After Hot Rolling = AHR in der Tabelle bzw. Before Hot Rolling = BHR). Filtratwerte wurden in einer High Temperature High Pressure (HTHP)-Zelle ermittelt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1:

	A		B		C		D	
Emulgator								
Amidoamin	5,2 g							
Amidoaminethoxylat (5 EO)			5,2g		7,0g		4,0g	
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
elektr. Stabilität V	390	290	320	260	310	270	340	280
PV cP	27	27	29	26	26	25	26	24
YP lb/100 ft ²	19	13	12	12	8	15	14	14
Gels 10''/10' lb/100 ft ²	8/9	7/8	6/7	6/7	5/6	6/6	7/8	7/8

Beispiel 2

In einem weiteren Versuch wurde eine Spülung untersucht, die 173 ml der oben aufgeführten Ölphase enthält. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2:

	E		F		G	
Emulgator						
Amidoamin	8 g					
Amidoaminethoxylat (5 EO)			8 g		4 g	
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
elektr. Stabilität V	380	340	380	320	350	310
PV cP	24	27	26	26	26	25
YP lb/100 ft ²	17	18	8	9	11	14
Gels 10''/10' lb/100 ft ²	7/8	8/10	4/6	5/7	5/8	7/9

Man erkennt, dass die Verwendung der ethoxylierten Amidoamine auch bei reduzierter Menge noch zu Bohrspülungen mit guten rheologischen Eigenschaften führen.

Beispiel 3

Um den Einfluss des Ethoxylierungsgrades zu untersuchen wurden in einer Bohrspülung wie im Beispiel 2 beschrieben ethoxylierte Amidoamine mit unterschiedlichen Anteilen an Ethylenoxid als Emulgatoren untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 3:

Tabelle 3:

	H		I		J		K	
Emulgator								
Amidoamin	8 g							
Amidoaminethoxylat (5 EO)			8 g					
Amidoaminethoxylat (10 EO)					8 g			
Amidoaminethoxylat (15 EO)							8 g	
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
elektr. Stabilität V	390	300	360	200	470	200	400	200
PV cP	26	25	27	25	30	27	26	26
YP lb/100 ft ²	18	14	13	8	2	5	6	3
Gels 10''/10' lb/100 ft ²	8/9	6/7	6/6	4/5	4/4	3/4	5/5	4/3
HTHP total ml		1,6		1,2		2,0		0,4
HTHP Wasserm l		0		0		0		0
HTHP Öl ml		1,6		1,2		2,0		0,4
HTHP Temp. °F		250		250		250		250

Man erkennt, dass insbesondere das mit 5 Teilen Ethylenoxid umgesetzte Amidoamin gute rheologischen Eigenschaften vermittelt, wobei die Produkte mit höherem EO-Grad zu schlechteren Werten, insbesondere beim Yield Point (YP) und der Gelstärke im direkten Vergleich zu dem niedrig-ethoxylierten Produkt führen.

Beispiel 4

Es wurde eine Spülung wie im Beispiel 2 hergestellt, allerdings wurde nun ein C₁₁-C₂₁-Paraffinöl (PureDrill IA 35; CAS 178603-63-9) verwendet. Die Ergebnisse sind der Tabelle 4 zu entnehmen:

Tabelle 4:

	E		M	
Emulgator				
Amidoamin	8 g			
Amidoaminethoxylat (5 EO)			8 g	
	BHR	AHR	BHR	AHR
elektr. Stabilität V	470	320	340	230
PV cP	33	29	31	29
YP lb/100 ft ²	9	10	8	8
Gels 10"/10' lb/100 ft ²	5/6	5/6	4/5	5/5
HTHP total ml		1,4		3,0
HTHP Wasser ml		0		0
HTHP Öl ml		1,4		3,0
HTHP Temp. °F		250		250

Beispiel 5

Die Toxizität der erfindungsgemäßen ethoxylierten Amidoamine wurde gemäß ISO 14669:1999 (E) ermittelt, und zwar an *Acartia tonsa* und gemäß BS EN ISO 10253: 1998 auch an *Skeletonema costatum*. Die biologische Abbaubarkeit der Amidoamine wurde nach OECD 306 ermittelt.

Die Ergebnisse für ein erfindungsgemäßes ethoxyliertes Amidoamin und ein handelsübliches, nicht-ethoxyliertes Amidoamine (EZ-Mul[®], Fa. Baroid) finden sich in der folgenden Tabelle:

Tabelle 5

	Acartia tonsa	Skeletonema costatum	Biologische Abbaubarkeit in Seewasser gemäß OECD 306
Amidoaminethoxylat (5 EO)	6600	54,69	41 %
Amidoamine	> 2000	< 10	7,5 %

Patentansprüche

1. Verwendung von ethoxylierten Derivaten von Amidoaminen der allgemeinen Formel (I)

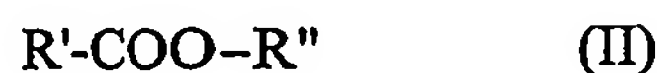


in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen oder einen Rest $CO-CH=CH-COOH$ steht, und n eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet und m für eine Zahl von 1 bis 8 steht, als Emulgator in Bohrspülungen, die mindestens eine kontinuierliche Ölphase, eine wässrige Phase sowie übliche Additive enthält.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierten Derivate 1 bis 10 Teile Ethylenoxid pro Teil Amidoamin der Formel (I) enthalten, vorzugsweise 1 bis 7 und insbesondere 1 bis 5 Teile.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass ethoxylierte Derivate von solchen Amidoaminen der Formel (I) verwendet werden, in denen R^1 und R^4 einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 5 bis 23 C-Atomen bedeutet, und R^3 für einen Rest $CO-CH=CH-COOH$ und/oder für ein Wasserstoffatom steht.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass solche Amidoaminethoxylate eingesetzt werden, die auf Amidoaminen der Formel (I) basieren, wobei diese Verbindungen der Formel (I) durch Reaktion von Tallölfettsäuren mit Oligo- oder Polyethylenaminen, vorzugsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin und/oder Tetraethylenpentamin, hergestellt werden.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierte Derivate in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Bohrspülung, eingesetzt werden.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierten Derivate in Bohrspülungen des Typs Wasser-in-Öl eingesetzt werden.
7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bohrspülungen als übliche Additive Beschwerungsmittel, fluid-loss Additive, Netzmittel, Alkalireserve, Viskositätsbildner und/oder Biozide enthalten.
8. Verwendung von ethoxylierten Amidoaminen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ethoxylierten Derivate hergestellt werden, indem man Amidoamine der Formel (I) in Gegenwart eines Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe Kaliumhydroxid oder Natriummethylat mit Ethylenoxid bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, vorzugsweise von 110 bis 140 °C umsetzt.
9. Bohrlochbehandlungsmittel, welches im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige ist, auf Basis einer geschlossenen Ölphase in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ), enthaltend optional gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsmittel, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als Emulgatoren ethoxylierte Derivate nach Anspruch 1 enthalten.
10. Bohrlochbehandlungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase ausgewählt ist aus den Klassen

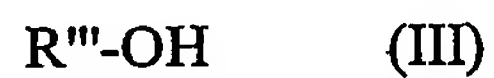
a) Carbonsäureestern der Formel (II)



wobei R' für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann,

b) linearen oder verzweigten Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen,

- c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können,
- d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)



wobei R''' für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht,

- e) Kohlensäurediestern,
- f) Paraffine,
- g) Acetale.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2 005/011071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K7/06 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/27945 A (M-I L.L.C) 18 May 2000 (2000-05-18)	1,4
A	page 2, line 12 - page 3, line 24 page 4, line 25 - page 5, line 25 page 6, line 3 - line 10 page 10, line 19 - page 11, line 13 page 28, line 1 - page 29, line 25	7,9,10
Y	EP 0 875 500 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4 November 1998 (1998-11-04) page 2, line 5 - line 7 page 2, line 25 - page 4, line 11 page 5, line 40 - line 41	1,4,8
Y	US 3 658 718 A (JON MICHAEL CLUMPNER) 25 April 1972 (1972-04-25) column 2, line 58 - line 68 column 5, line 20 - line 67	1,4,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2006

Date of mailing of the international search report

03/02/2006

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC17/EP2005/011071

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0027945	A	18-05-2000	AU 1616900 A	29-05-2000
			CA 2351088 A1	18-05-2000
			EP 1129148 A1	05-09-2001
			NO 20012362 A	12-07-2001
EP 0875500	A	04-11-1998	NONE	
US 3658718	A	25-04-1972	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011071

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C09K7/06 B01F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00/27945 A (M-I L.L.C) 18. Mai 2000 (2000-05-18)	1,4
A	Seite 2, Zeile 12 - Seite 3, Zeile 24 Seite 4, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 25 Seite 6, Zeile 3 - Zeile 10 Seite 10, Zeile 19 - Seite 11, Zeile 13 Seite 28, Zeile 1 - Seite 29, Zeile 25	7,9,10
Y	EP 0 875 500 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4. November 1998 (1998-11-04) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 7 Seite 2, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 11 Seite 5, Zeile 40 - Zeile 41	1,4,8
Y	US 3 658 718 A (JON MICHAEL CLUMPNER) 25. April 1972 (1972-04-25) Spalte 2, Zeile 58 - Zeile 68 Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 67	1,4,8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2006

Ab sendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2006

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011071

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0027945	A	18-05-2000	AU	1616900 A	29-05-2000
			CA	2351088 A1	18-05-2000
			EP	1129148 A1	05-09-2001
			NO	20012362 A	12-07-2001

EP 0875500	A	04-11-1998	KEINE		

US 3658718	A	25-04-1972	KEINE		
